

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

**Polyester film and preparing method thereof**

Patent Number: CN1153185  
Publication date: 1997-07-02  
Inventor(s): DENG YUAN (CN); LI GANG (CN); TIAN ZHENGHUA (CN)  
Applicant(s): ANSHAN IRON & STEEL ENGRG COLL (CN)  
Requested Patent: CN1153185  
Application Number: CN19950114018 19951225  
Priority Number(s): CN19950114018 19951225  
IPC Classification: C08J5/18; C08L67/03  
EC Classification:  
Equivalents: CN1050621B

**Abstract**

A process for preparing polyester film includes the polycondensation reaction of dimethyl tere-phthalate, dimethyl 4,4'-diphenylether diformate and glycol to obtain "poly (tere-phthalate glycol4,4'- diphenylether diformate)" and drawing. As aryl ether structure is introduced in main chain of polyester molecularae, such properties of copolyester are resulted in as low melting point, slow crystallizing speed, high thermal oxidation stability, good film-forming nature and softness. The film can be used as electric insulating material of motor and refractory packing material.

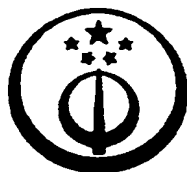
Data supplied from the esp@cenet database - I2

[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl<sup>6</sup>

C08J 5/18

C08L 67/03



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 95114018.3

[43]公开日 1997年7月2日

[11] 公开号 CN 1153185A

[22]申请日 95.12.25

[71]申请人 鞍山钢铁学院

地址 114002辽宁省鞍山市铁东区南中华路49号

共同申请人 仪征化纤股份有限公司

[72]发明人 田正华 邓元 李刚

雷凡 祝宝祥

[74]专利代理机构 鞍山热能专利事务所

代理人 周长星

权利要求书 2 页 说明书 4 页 附图页数 0 页

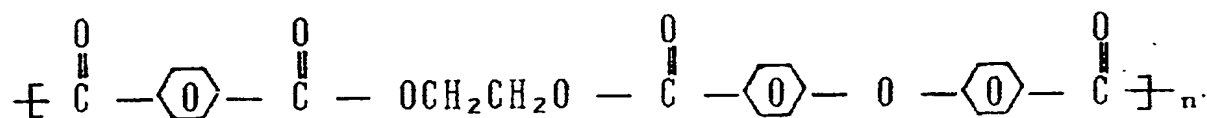
[54]发明名称 一种聚酯薄膜及其制备方法

[57]摘要

本发明公开了一种共聚酯薄膜及其制备方法，该共聚酯薄膜由对苯二甲酸二甲酯、4,4'-二苯醚二甲酸二甲酯、乙二醇缩聚而成为“聚对苯二甲酸4,4'-二苯醚二甲酸乙二酯”，然后拉制成薄膜。由于在聚酯分子主链中引入了芳醚结构，导致共聚酯的熔点下降、结晶速率变慢、热氧化稳定性升高、成膜性能良好，膜质柔软、易加工，可广泛用作电机绝缘材料和耐热包装材料。

## 权 利 要 求 书

1. 一种聚酯薄膜，其特征在于：制备该膜的聚酯名称为“聚对苯二甲酸 4,4' ——二苯醚二甲酸乙二酯”，其结构式是



薄膜的厚度为 0.02-0.30mm。

2. 权利要求 1 所述的聚酯薄膜，其特征在于所说的“聚对苯二甲酸 4,4' ——二苯醚二甲酸乙二酯”由对苯二甲酸二甲酯、4,4' ——二苯醚二甲酸二甲酯、乙二醇缩聚而成，其中 4,4' ——二苯醚二甲酸二甲酯的重量占它和对苯二甲酸二甲酯总重量的 1-20%。

3. 权利要求 1 或 2 所述的聚酯薄膜的制备方法，主要包括以下步骤：

a. 合成 4,4' ——二苯醚二甲酸二甲酯

用纯度为 99% 的 4,4' ——二苯醚二甲酸加甲醇，在浓硫酸催化下酯化得到粗酯，再用甲醇重结晶，得到熔点为 155-156℃ 的精酯，4,4' ——二苯醚二甲酸与甲醇、浓硫酸的配比为 1:65-85:0.5-5mol，反应温度为甲醇回流温度；

b. 合成聚对苯二甲酸 4,4' ——二苯醚二甲酸乙二酯

以上一步制得的纯度为 99% 的 4,4' ——二苯醚二甲酸二甲酯和纤维级对苯二甲酸二甲酯、纤维级乙二醇为原料，其中

4,4' ——二苯醚二甲酸二甲酯的重量按以上二种二甲酯总重量的1-20%投料,这两种酯的总摩尔数和乙二醇的摩尔数之比为1:1.2-1:2.1,用 $Mn(oAc)_2$ 或 $Co(oAc)_2$ 或 $Zn(oAc)_2$ 和 $Sb_2O_3$ 做催化剂,把原料与催化剂同时加入反应釜中,加热、搅拌,在180-220℃常压下进行酯交换反应,此时有甲醇馏出,当甲醇停止馏出时,加入热稳定剂磷酸三苯酯和亚磷酸三苯酯,在240-285℃、真空度为10-100Pa下,减压缩聚,控制聚合物的特性粘度在0.62-0.64之间出料;

c. 制备聚对苯二甲酸4,4' ——二苯醚二甲酸乙二酯薄膜  
将上一步制得的聚合物切片、置于烘箱中,在110-140℃下予结晶,再在150-180℃下干燥,然后在挤出机上熔融挤出,在拉伸机上拉伸成膜。

4. 权利要求3所述的聚酯薄膜的制备方法,其特征在于:  
步骤b中所说的催化剂 $Mn(oAc)_2$ 或 $Co(oAc)_2$ 或 $Zn(oAc)_2$ 和 $Sb_2O_3$ 的用量均为二种二甲酯总重量的千分之0.2-1,加入热稳定剂磷酸三苯酯和亚磷酸三苯酯的重量分别是二种二甲酯总重量的千分之0.2-1。

# 说明书

## 一种聚酯薄膜及其制备方法

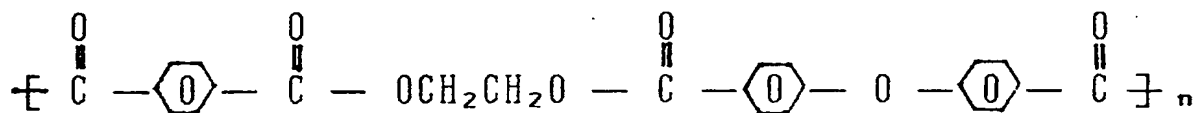
本发明涉及有机高分子单体共缩聚制得的一种线型饱和聚酯薄膜及其制备方法。

线型饱和聚酯薄膜的一个大品种是聚对苯二甲酸乙二酯 (PET) 薄膜, 它已在绝缘、包装材料, 以及x光片基、录像带基等方面得到了广泛的应用。但是作为绝缘膜, 其耐热温度仅在 120-130℃, 不能满足电机行业提高绝缘等级和包装材料耐高温的要求。另外聚对苯二甲酸乙二酯的结晶速度较快, 难以拉成较厚的薄膜。而电机行业迫切需要厚度在 0.20mm 以上的聚酯薄膜, 用作中小电机的槽绝缘和相绝缘材料。因此改善聚酯薄膜的性能已成为人们普遍关注的问题。本申请的发明人曾在《中国化学快报》1991 年第二卷第二期发表过一篇名为 "4,4'——二苯醚二甲酸的新合成方法及其在聚酯中的应用" 的文章, 主要讲的是 4,4' 二苯醚二甲酸的制备方法, 在聚酯中的应用只是做了一般介绍, 没有涉及薄膜及其制备方法。

本发明的目的在于提供一种柔软、易加工成型、耐热温度较高的改性聚对苯二甲酸乙二酯薄膜, 以及这种薄膜的制备方法, 以满足电机、包装等行业对薄膜的要求。

本发明的目的是这样实现的:

制备一种聚酯薄膜, 其特征在于: 制备该膜的聚酯名称为 "聚对苯二甲酸 4,4' ——二苯醚二甲酸乙二酯", 其结构式是



薄膜的厚度为0.02-0.30mm。"聚对苯二甲酸4,4'——二苯醚二甲酸乙二酯"由对苯二甲酸二甲酯、4,4'——二苯醚二甲酸二甲酯、乙二醇缩聚而成,其中4,4'——二苯醚二甲酸二甲酯的重量占它和对苯二甲酸二甲酯总重量的1-20%。

聚酯薄膜的制备方法主要包括以下步骤:

a. 合成4,4'——二苯醚二甲酸二甲酯

用纯度为99%的4,4'——二苯醚二甲酸加甲醇,在浓硫酸催化下酯化得到粗酯,再用甲醇重结晶,得到熔点为155-156℃的精酯,4,4'——二苯醚二甲酸与甲醇、浓硫酸的配比为1:65-85:0.5-5mol,反应温度为甲醇回流温度;

b. 合成聚对苯二甲酸4,4'——二苯醚二甲酸乙二酯

以上一步制得的纯度为99%的4,4'——二苯醚二甲酸二甲酯和纤维级对苯二甲酸二甲酯、纤维级乙二醇为原料,其中4,4'——二苯醚二甲酸二甲酯的重量按以上二种二甲酯总重量的1-20%投料,这两种酯的总摩尔数和乙二醇的摩尔数之比为1:1.2-1:2.1,用 $Mn(oAc)_2$ 或 $Co(oAc)_2$ 或 $Zn(oAc)_2$ 和 $Sb_2O_5$ 做催化剂,催化剂的用量均为二种二甲酯总重量的千分之0.2-1,把原料与催化剂同时加入反应釜中,加热、搅拌,在180-220℃常压下进行酯交换反应,此时有甲醇馏出,当甲醇停止馏出时,加入热稳定剂磷酸三苯酯和亚磷酸三苯酯,加入两种热稳定剂的重量分别是二种二甲酯总重量的千分之0.2-1,在240-285℃、真空度为10-100Pa下,减压缩聚,控制聚合物的特性粘度在0.62-0.64之间出料;

c. 制备聚对苯二甲酸 4,4' ——二苯醚二甲酸乙二酯薄膜  
将上一步制得的聚合物切片、置于烘箱中，在 110-140℃ 下结晶，再在 150-180℃ 下干燥，然后在挤出机上熔融挤出，铸成厚片，最后在拉伸机上拉伸成膜。

本发明制备的改性聚酯薄膜与现有的同类 PET 薄膜相比具有以下优点：

由于制备该膜的共聚酯分子主链中引入了芳醚结构，导致共聚酯膜的熔点下降、结晶速率变慢，热氧化稳定性升高。而且柔软、易加工成型，经差示扫描量热法分析，改性膜的熔点可降低至 230-240℃。利用结晶速率仪测得该膜的半结晶时间大于 10 分钟。经热重量法分析，改性膜的 5% 和 10% 热失重温度可提高 10-20℃。以上数据表明改性膜作为耐热厚薄膜，可以满足绝缘材料和包装等行业的需要。

下面以制备 35Kg 聚酯薄膜为例详细描述本发明。

取纯度 99% 的 4,4' ——二苯醚二甲酸 4.0Kg、98% 甲醇 47 升，用 98% 浓硫酸 1.47 升催化，在甲醇回流温度下，进行酯化反应，得到粗酯。再用甲醇重结晶，得到熔点为 155-156℃ 的 4,4' ——二苯醚二甲酸二甲酯 4.0Kg。

在不锈钢搅拌缩聚釜中，依次加入纤维级对苯二甲酸二甲酯 46Kg、纤维级乙二醇 30kg，自制的 4,4' ——二苯醚二甲酸二甲酯 4kg 和催化剂  $\text{Mn}(\text{oAc})_2$  15g、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$  15g，加热、开动搅拌。控制反应温度在 180-220℃ 之间进行酯交换，使甲醇充分馏出，其回收率接近 100%。然后加入磷酸三苯酯和亚磷酸三苯酯各



13g, 逐步升温。先常压缩聚, 后在 280-285℃、真空度 18-20Pa 下进行减压缩聚, 当聚酯的特性粘度达到 0.62-0.63 时, 停止反应, 出料。全部反应时间为 4-5 小时。

将以上制得的改性共聚酯切片、置于烘箱中, 在 125-135℃ 下予结晶, 再在 170-180℃ 下干燥。然后在挤出机上熔融挤出, 铸成 0.8-0.9mm 的厚片, 再在双轴拉伸机上拉伸成 0.07-0.08mm 厚的薄膜。拉伸温度为 100℃, 热定型温度为 180℃。成膜率为 100%。经测试该改性膜的熔点 243℃, 膜质柔软、易加工。